

國產醬油單氯丙二醇含量調查

周珮如¹ 古遠丰¹ 鄭守訓² 周秀冠³ 蘇淑珠¹ 施養志¹

¹第四組 ²南部檢驗站 ³中部檢驗站

摘要

以速釀法或混合法所製成之醬油，製程中使用鹽酸水解黃豆蛋白調製，可能產生具基因致癌性物質之3-單氯丙二醇(3-monochloro-1,2-propandiol, 3-MCPD)。97年為了解國產醬油中3-MCPD之含量情形，先對醬油業者建立基本資料，訪查其自主管理情形，篩選出產品抽驗對象後進行抽樣及檢驗。為進行系統性之調查檢驗，首先蒐集廠商資料，逐一訪查，了解其生產情形及針對3-MCPD之品管作業。結果發現30家國產醬油業者對其產品3-MCPD之管理方式包括：(1)委外檢驗；(2)要求黃豆水解液原料或釀造醬油供應商提供檢驗報告；(3)選擇生產純釀造醬油或調製純釀造醬油，顯示醬油業者已十分重視自主管理。在充分了解業者現況及其檢驗報告後，針對容量大、售價低廉，可能是黃豆水解液調製之醬油產品，抽購7件檢體進行檢驗，結果皆符合我國醬油類單氯丙二醇衛生標準0.4 ppm以下之規定。衛生署為保障民眾飲食安全，並與國際規範接軌，積極推動源頭管制及自主管理制度，在此制度之下，業者須擔負確保食品安全之最大責任，因此本次調查之執行方式係針對業者之生產及品管作業先進行全面瞭解，針對重點作必要檢驗，而非直接對市售產品抽樣檢驗，此方式可做為監測市售食品衛生品質運作模式之參考。

關鍵詞：醬油、單氯丙二醇

前言

3-單氯丙二醇(3-monochloro-1,2-propandiol, 3-MCPD)是氯丙醇(chloropropanol)化合物中的一種，可能產生於植物性蛋白質所含之三酸甘油酯(triacylglycerol)以鹽酸水解之過程中^(1,2)。3-MCPD被視為具基因毒性之致癌物質，動物試驗顯示大鼠在口服劑量為1 mg/kg/day時，可能出現精子活動減弱和男性生殖力降低之現象^(3,4)。

醬油是具有獨特香味的含鹽釀造調味料，依製造方式可分為(1)釀造法：以大豆及小麥等穀類，經蒸煮等方法處理並經培養麴菌製成之醬油麴，或加入蒸熟米以麴菌糖化，並注入食鹽水或加醬油膠等使其發酵並熟成所得者。(2)速釀法：植物性蛋白質以酸分解處理所得之胺基酸液或添加醬油膠、生醬油、經發酵熟成所得者。(3)

混合法：將釀造法或速釀法製得之醬油中添加酸分解法或酵素分解法所得者⁽⁵⁾。釀造法所需的時間長，原料利用率也較低，速釀法和混合法有縮短製作時間之優點，但其製程中以鹽酸水解蛋白質，可能生成3-MCPD，故對醬油之安全性有必要進行監督與管理。

聯合國糧農組織/世界衛生組織聯合食品添加物專家委員會(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)建議含酸水解植物性蛋白質(acid-hydrolyzed vegetable proteins, acid-HVP)之液態調料中3-MCPD最大限量(maximum limits, ML)為0.4 mg/kg⁽⁶⁾，歐盟^(7,8)、美國⁽⁹⁾、加拿大⁽¹⁰⁾及紐澳⁽¹¹⁾對醬油或含HVP之液態調味料等醬料中3-MCPD含量訂有0.02~1 ppm之規範(表一)。另JECFA暫定3-MCPD每日容許攝取量上限(provisional maximum tolerable daily intake,

國產醬油單氯丙二醇含量調查

表一、JECFA、歐盟及美國等國家對於3-MCPD之限量

組織/國家	食品	限量 (ppm)	備註
JECFA	含酸水解植物性蛋白質之液態調味料(天然醱酵醬油除外)	0.4	草案
歐盟	1. 水解植物性蛋白質 2. 醬油	0.02	1. 含40%固形物(dry matter)之液體產品。 2. 以固形物計則相當於0.05 ppm。 3. 必需依據產品固形物含量作比例調整。
美國	酸水解蛋白質	1 (乾重)	
	亞洲式醬料(包括添加酸水解蛋白質之產品，及成分表未標示酸水解蛋白質之產品)	1 (溼重)	
加拿大	亞洲式醬料例如醬油、蠔油及香菇醬汁等。	1	
紐澳	醬油及蠔油	0.2	以40%固形物計

PMTDI)⁽¹²⁾及歐盟之每日容許攝取量(tolerable daily intake, TDI)^(7, 13)皆為2 µg/kg bw。我國行政院衛生署於90年9月7日即公告「醬油類單氯丙二醇衛生標準」⁽¹⁴⁾，訂定醬油類中3-MCPD含量應在1 ppm以下，此標準於98年1月17日停止適用⁽¹⁵⁾，行政院衛生署於98年1月15日另公告「醬油類單氯丙二醇衛生標準」⁽¹⁶⁾，規定醬油類中3-MCPD含量應在0.4 ppm以下。

本局89年抽購市售醬油14件，其中8件3-MCPD含量超過1.0 ppm⁽¹⁷⁾。91年由衛生局送驗國產或進口之醬油產品214件，其中有10件3-MCPD含量超過1.0 ppm，不合格產品皆由各轄區衛生局依食品衛生管理法處辦，除將相關產品回收外，並責成業者由製程加強改善，以降低產品中3-MCPD之含量⁽¹⁸⁾。92年針對91年不合格及3-MCPD含量較高之產品再進行抽驗，結果39件均符合規定⁽¹⁹⁾；94年針對供應夜市、攤販所使用之大容量醬油抽驗4件檢體，結果皆未檢出(表

表二、本局歷年醬油中3-MCPD含量調查結果

年度	檢體數量	檢驗結果* (件)		
		未檢出**~0.4 ppm	0.4 ~ 1.0 ppm	>1.0 ppm
89	14	5 (36%)	1 (7%)	8 (57%)
91	214	204 (95%)		10 (5%)
92	39	39 (100%)	--	--
94	4	4 (100%)	--	--

*括號內為占檢體數量之百分比

**3-MCPD之檢出限量為0.01 ppm

二)。

97年度為了解國產醬油中3-MCPD之含量情形，先對醬油業者建立基本資料，訪查其自主管理情形，篩選出產品抽驗對象後進行抽樣，依行政院衛生署公告方法進行檢驗，結果提供有關單位作為衛生行政管理之參考。

材料與方法

一、建立醬油業者基本資料並進行訪查

本研究於台北市、台北縣、台中市、台南縣、高雄市及高雄縣之超市、量販店及食品原料行訪查市售醬油品牌、產品品項、容量及價格，再逐一以電話訪查業者自主管理情況。

二、抽購市售品進行檢驗

(一)醬油製造方法之產品價格比較

由於速釀法和混合法製程時間短且原料利用率高於釀造法，具有降低生產成本之優點，但其製程中可能會產生3-MCPD，故本研究參考消費者報導⁽²⁰⁾及超市、量販店等訪查之結果，比較產品標示「純釀造」與未標示「純釀造」醬油之價格，做為抽購市售品進行檢驗之參考。

(二)檢體來源

民國97年4至9月於台北市及台北縣之超市、量販店及食品原料行抽購醬油檢體7件，保存

於室溫下陰涼乾燥處。

(三)檢驗方法

依據行政院衛生署90年11月12日衛署食字第0900071913號公告「食品中3-單氯丙二醇之檢驗方法(一)」⁽²¹⁾，將醬油檢體以EXtrelut® NT20層析匣萃取淨化，再以七氟丁醯基咪唑(heptafluorobutyryl imidazole, HFBI)衍生化，所得衍生化檢液以氣相層析質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)檢測。另參考Hamlet⁽²²⁾、Xu等人⁽²³⁾及León等人⁽⁸⁾，採用3-單氯丙二醇-d5 (3-monochloro-1,2-propandiol-d5, 3-MCPD-d5)作為內部標準品，同時進行空白分析、添加回收分析及重複分析，以進行檢驗方法之確效。

結果與討論

一、國產醬油業者之自主管理

本調查共訪查30家國產醬油業者，該等業者對於產品中3-MCPD含量之品管作業詳如表三：A.委外檢驗(12家)；B.要求黃豆水解液原料或釀造醬油供應商提供檢驗報告(9家)；C.選擇生產純釀造醬油或調製純釀造醬油，因不可能含3-MCPD，而不需進行檢測(6家)；D.業者因對法規不了解所以未檢驗，接受訪查後將會將3-MCPD列入醬油產品之品管項目(1家)；E.業者負責人不配合電話訪查，故無法了解其品管狀況

表三、醬油業者對於醬油中3-MCPD含量之自主管理調查結果

代碼	自主管理情形		家數
	管理方式		
A	委外檢驗		12
B	要求黃豆水解液原料或釀造醬油供應商提供檢驗報告		9
C	產品為純釀造醬油或以純釀造醬油調製		6
D	對法規不了解所以未檢驗，以後會列入品檢項目		1
E	負責人不配合電話訪查，無法了解		2
	總	計	30

(2家)。以上結果顯示醬油業者大多十分重視產品中3-MCPD含量情況並進行自主管理。

由醬油業者所提供之原供應商檢驗報告，可了解黃豆水解液原料之供應來源共有新健全股份有限公司、竹聯實業股份有限公司及溢香食品股份有限公司等3家，其產品中3-MCPD之含量為未檢出~0.015 ppm，皆符合衛生標準。

二、抽購市售醬油進行檢驗

(一)標示「純釀造」與未標示「純釀造」醬油價格之比較

依據96年4月312期消費者報導⁽²⁰⁾及本研究大賣場訪價結果，以100 mL計，有標示「純釀造」之82件產品，其售價範圍為2.4~71.4元，平均17.0元；未標示「純釀造」之49件產品，其售價範圍為1.6~24.4元，平均6.3元，顯示製程中不會產生3-MCPD之純釀造醬油價格較高。

(二)檢體抽購

在充分了解業者現況及其檢驗報告後，本研究針對容量大、售價低廉、可能是黃豆水解液調製之醬油產品，未檢驗3-MCPD之醬油產品及負責人不配合電話訪查之醬油產品，抽購每100 mL價格為1.6~20.6元之檢體7件(表四)。

(三)檢驗方法之品質確效

1. 標準曲線

本研究採用3-MCPD-d5為內部標準品，特

表四、市售醬油之抽購及3-MCPD檢驗結果

檢體代號	自主管理情形	容量 (mL)	售價 (元)	100 mL 之價格 (元)	3-MCPD 檢驗結果* (ppm)
1	A	1600	43	2.7	未檢出
2	B	1600	79	4.9	未檢出
3	B	5000	80	1.6	0.18
4	B	1600	59	3.7	未檢出
5	C	510	105	20.6	未檢出
6	D	1000	23	2.3	未檢出
7	E	5260	119	2.3	未檢出

**3-MCPD之檢出限量為0.01 ppm

微離子選擇 m/z 278、280及456，依行政院衛生署公告方進行衍生化並以GC/MS檢測，以3-MCPD和3-MCPD-d5特徵離子波峰面積之比值對應3-MCPD濃度(0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$)作圖，所得標準曲線之相關係數(correlation coefficient)為0.9996，線性關係十分良好。

2. 空白分析、添加回收分析及重複分析

醬油空白組之檢驗結果為未檢出，空白醬油添加3-MCPD 0.5 ppm之二重覆回收率平均值為92.3%，相對差異百分比(relative percent difference, RPD)為3.2%。歐盟規定食品中3-MCPD含量檢驗之分析方法必須空白分析結果小於檢出限量及回收率介於75~110%⁽²⁴⁾，本研究之檢驗方法可符合歐盟之規定。

(四)檢驗結果

依據行政院衛生署公告GC/MS方法進行7件市售醬油中3-MCPD含量之檢驗，檢驗結果6件未檢出，1件檢出0.18 ppm (表四)，皆符合我國醬油類衛生標準為0.4 ppm以下之規定。

JECFA建議3-MCPD之每日最大容許攝取量為2 $\mu\text{g/kg bw}$ ⁽¹²⁾，若以體重60 kg成人為例，每日可接受上限為0.12 mg，相當於本研究檢出0.18 ppm之醬油產品每天攝取667 g以上才可能有危害。由於國人通常僅將醬油作為調味料，食用量不大，不會對民眾健康產生影響，故消費者可以安心食用。

三、與國內外檢驗結果之比較

由本局歷年檢驗結果(表二)可看出，自92年後台灣生產或市售醬油類產品之3-MCPD含量即符合98年最新公告0.4 ppm以下之規定。本研究97年之調查結果，不論是醬油業者委外檢驗、黃豆水解液原料或釀造醬油供應商提供之檢驗報告，或是本局抽驗之市售產品檢驗結果，亦皆符合上開衛生標準。

香港及中國大陸為醬油使用量較多之區域，近年來均有檢驗報告發表(表五)：香港消費者委員會2004年報告，該委員會和食物環境衛生署合作檢驗40件調味品中3-MCPD含量，結果為未檢出~0.17 ppm⁽²⁵⁾。Huang等人於2005年報告檢驗

表五、香港及中國大陸食品中3-MCPD檢驗結果

採樣地點	食品項目	檢體數量	3-MCPD含量超過1 ppm之件數*	參考文獻	備註
香港	蠔油、高湯精華及其他調味料	40	0	香港消費者委員會 2004	32件未檢出 8件0.01~0.17 ppm
中國大陸	HVP	4	4 (100%)	Huang <i>et al.</i> 2005	1.66~27.5 ppm
	醬油	13	2 (15%)		2件未檢出 9件0.078~0.3 ppm 2件3.05、4.68 ppm
中國大陸	醬油	103	17 (17%)	Xu <i>et al.</i> 2006	42件未檢出 23件0.0013~0.02 ppm 38件大於0.02 ppm (17件超過1 ppm)
中國大陸	傳統釀造醬油	37	0	Fu <i>et al.</i> 2007	採樣於工廠 0.004~0.017 ppm
	醬油	629	77 (12%)		零售商販售
	HVP	20	16 (80%)		

*括號內為占檢體數量之百分比

中國大陸HVP 4件皆含有超過1 ppm之3-MCPD，13件醬油檢體則除2件含量超過1 ppm外，另11件3-MCPD含量為未檢出~ 0.3 ppm⁽²⁶⁾。Xu等人於2006年報告中國大陸醬油檢體103件中有17件3-MCPD含量超過1 ppm⁽¹⁹⁾。Fu等人2007年報告中國大陸37件國產傳統釀造醬油3-MCPD含量皆小於0.017 ppm，醬油類產品629件及HVP 20件則分別有77件及20件3-MCPD含量超過1 ppm，作者推測醬油中3-MCPD含量異常可能肇因於酸水解製程或添加物含有酸水解植物性蛋白⁽¹²⁾。由以上報告可知，中國大陸之醬油產品及HVP之製程仍需改進以降低3-MCPD之含量。相較於中國大陸，香港之醬油產品及台灣所使用之黃豆水解液、以速釀法或混合法調製之醬油所含之3-MCPD皆能低於0.4 ppm，對國人之飲食安全有較佳之保障。

結 論

衛生署為保障民眾飲食安全，並與國際規範接軌，積極推動源頭管制及自主管理制度。在此制度之下，業者須擔負確保食品安全之最大責任，因此本次調查之執行方式係針對業者之生產及品管作業先進行全面瞭解，而非直接對市售產品抽樣檢驗。調查及檢驗之結果顯示，業者均遵守規定。衛生署提醒消費者，選購醬油產品時，應注意產品標示，最好選擇具有良好信譽廠商之產品，以確保飲食安全及消費權益。

參考文獻

- Pesselman, R. L. and Feit, M. J. 1988. Determination of residual epichlorohydrin and 3-chloropropanediol in water by gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr.* 439: 448-452.
- Collier, P. D., Cromie, D. D. O. and Davies, A. P. 1991. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates. *JOACS* 68(10): 785-790.
- Rodman, L. E. and Ross, R. D. 1986. Gas-liquid chromatography of 3-chloropropanediol. *J. Chromatogr.* 369(1): 97-103.
- 黃劍鋒，吳秀登、傅武勝。2002。氯丙醇的安全毒學評價概況。實用預防醫學。9(4): 427-430。
- 經濟部標準檢驗局。2002。醬油。中華民國國家標準(CNS)，總號423 類號N5006。
- Joint FAO/WHO Food Standards Programme. 2008. Codex Alimentarius Commission: Report of the 2nd session of the Codex Committee of Contaminants in Foods. ALINORM 08/31/41.
- European Commission. 2006. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006. Official Journal of the European Union. L364/5-24.
- León, N., Yusà, V., Pardo, O. and Pastor, A. 2008. Determination of 3-MCPD by GC-MS/MS with PTV-LV injector used for a survey of Spanish foodstuffs. *Talanta* 75(3): 824-831.
- U.S.A. Food and Drug Administration. 2008. Sec. 500.500 Guidance levels for 3-MCPD (3-chloro-1,2-propanediol) in acid-hydrolyzed protein and Asian-style sauces. [http://www.fda.gov/ora/compliance_ref/cpg/cpgfod/cpg500-500.html].
- Health Canada. 2007. Canadian standards ("maximum limits") for various chemical contaminants in foods. [<http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/securit/chem-chim/contaminants-guidelines-directives-eng.php>].
- Food Standards Australia New Zealand. 2002. ANZ food surveillance newsletter summer 2002. [<http://www.foodstandards.gov.au/newsroom/foodsurveillancenewsletter/summeredition2002.cfm>].
- Fu, W. S., Zhao, Y., Zhang, G., Zhang, L., Li, J. G., Tang, C. D., Miao, H., Ma, J. B., Zhang, Q. and Wu, Y. N. 2007. Occurrence of chloropropanols in soy sauce and other foods in China between 2002 and 2004. *Food Addit. Contam.* 24(8): 812-9.
- European Commission. 2001. Opinion of the Scientific Committee on Food on 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD). [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out91_en.pdf].

14. 行政院衛生署。2001。醬油類單氯丙二醇衛生標準。90.09.07衛署食字第0900056973號公告。
15. 行政院衛生署。2009。98.1.15衛署食字第0980400149號公告。
16. 行政院衛生署。2009。醬油類單氯丙二醇衛生標準。98.01.15衛署食字第0980400148號公告。
17. 鄭維智、蔡佳芬、張碧秋、周薰修。2000。醬油中3-單氯丙二醇(3-monochloro-1,2-propanediol)標準檢驗方法之建立及調查。行政院衛生署藥物食品檢驗局八十九年自行研究計畫研究報告。
18. Cheng, W. C., Chen, H. C., Lin, Y. P., Lee, H. F., Chang, P. C. and Chou, S. S. 2004. Survey on 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) contents of soy sauce products during fiscal year 2002 in Taiwan. *J. Food Drug Anal.* 12(4): 336-341.
19. 鄭維智、周珮如、張碧秋、周薰修。2004。九十二年度醬油中3-單氯丙二醇含量之調查。藥物食品檢驗局調查研究年報，22: 181-190。
20. 消費者報導雜誌社。2007。「醬油品質」端上桌。消費者報導，312：29-37。
21. 行政院衛生署。2001。食品中3-單氯丙二醇之檢驗方法(一)。90.11.12衛署食字第0900071913號公告。
22. Hamlet, C. G. 1998. Analytical methods for the determination of 3-chloro-1,2-propanediol and 2-chloro-1,3-propanediol in hydrolyzed vegetable protein, seasonings and food products using gas chromatography/ion trap tandem mass spectrometry. *Food Addit. Contam.* 15(4): 451-465.
23. Xu, X., Ren, Y., Wu, P., Han, J. and Shen, X. 2006. The simultaneous separation and determination of chloropropanols in soy sauce and other flavoring with gas chromatography-mass spectrometry in negative chemical and electron impact ionization modes. *Food Addit. Contam.* 23(2): 110-119.
24. European Commission. 2007. Commission Regulation (EC) No 333/2007 of 28 March 2007. Official Journal of the European Union. L88/29-38.
25. 香港消費者委員會。2004。氯丙醇含量持續下降。[http://www.consumer.org.hk/website/ws_chi/news/press_releases/p32905.txt]。
26. Huang, M., Jiang, G., He, B., Liu, J., Zhou, Q., Fu, W. and Wu, Y. 2005. Determination of 3-chloropropane-1,2-diol in liquid hydrolyzed vegetable proteins and soy sauce by solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Sci.* 21(11): 1343-1347.

Survey and Determination of 3-Monochloro-1, 2-Propandiol (3-MCPD) Contents in Homemade Soy Sauce

PEI-JU CHOU¹, YUAN-FENG KU¹, SHOU-HSUN CHENG², HSIU-KUAN CHOU³,
SHU-CHU SU¹ AND DANIEL YANG-CHIH SHIH¹

¹Food Chemistry Division ²Southern Regional Laboratory ³Central Regional Laboratory

ABSTRACT

Some soy sauce made from hydrolyzed vegetable proteins (HVP) may contain 3-monochloro-1, 2-propandiol (3-MCPD) which has been declared as a genotoxic carcinogen. A survey of 3-MCPD in homemade soy sauce products was reported. The basic information of soy sauce producers was established first. All producers were inquired about the quality control on 3-MCPD in their products. The modes of 3-MCPD monitoring by producers were: (1) determination by cooperative laboratories; (2) control by HVP suppliers; (3) exempt from monitoring due to whole brewing process. The results showed most of soy sauce producers emphasize on the 3-MCPD levels control in their products. Seven soy sauce samples which were of large volume, inexpensive or possibly made from HVP were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The results indicated all of the soy sauce products complied with the regulation (below 0.4 ppm). For food safety and fitting with international norm, the Department of Health tried to promote the self-quality-control by producers. The producers have to be responsible for harmlessness of their products. Therefore, this study, which started with inquiring soy sauce producers, followed by testing a few samples could be a model for monitoring marketed foodstuffs.

Key words: 3-MCPD, soy sauce